

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-320789

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/44	A			
// H 0 1 M 4/02	C			
10/36	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-112984

(22) 出願日 平成6年(1994)5月26日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 西田 裕紀

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 中根 堅次

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 赤松 哉志

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池の充電方法

(57) 【要約】

【目的】 ニッケル酸リチウムを正極活物質に含むリチウム二次電池において、多数回充放電を繰り返しても放電容量が大きく、かつ放電容量の低下が小さいままで長期間用いることができる、リチウム二次電池の充電方法を提供する。

【構成】 (1) 組成式 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{O}_2$ (式中、 $0.05 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.9 \leq y \leq 1.1$) で表されるニッケル酸リチウムを正極活物質として含むリチウム二次電池の充電方法において、前記組成物中の x の値が 0.2 以下の値となるまで少なくとも1回充電し、その後は x の値が 0.25 以上の値まで繰り返し充電することの特徴とするリチウム二次電池の充電方法。(2) 組成物中の x の値が 0.2 以下の値となるまでの充電を、充電の初回にだけ行なうことを特徴とする(1)記載のリチウム二次電池の充電方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ （式中、 $0.05 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.9 \leq y \leq 1.1$ ）で表されるニッケル酸リチウムを正極活物質として含むリチウム二次電池の充電方法において、前記組成物中の x の値が0.2以下の値となるまで少なくとも1回充電し、その後は x の値が0.25以上の値まで繰り返し充電することを特徴とするリチウム二次電池の充電方法。

【請求項2】組成物中の x の値が0.2以下の値となるまでの充電を、充電の初回にだけ行なうことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池の充電方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はニッケル酸リチウムを正極活物質として含むリチウム二次電池の充電方法に関する。

【0002】

【従来の技術】コバルト酸リチウムまたはニッケル酸リチウムは、酸素イオン最密充填層の垂直方向にリチウムイオンとコバルトイオンまたはニッケルイオンとが交互に層状に規則配列した、いわゆる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造をもつ複合酸化物である。その構造故に層内のリチウムイオンの拡散が比較的容易であり、リチウムイオンを電気化学的にドーブ・脱ドーブすることが可能である。この性質を利用して、該複合酸化物は、次世代の高性能小型二次電池、将来的には電気自動車用電源、あるいはロードレベリング用電力貯蔵装置として期待されているリチウム二次電池の正極材料としての応用が検討されている。

【0003】コバルト酸リチウムは高性能小型二次電池に用いる正極活物質として一部実用化されている。しかし、材料コストの面から、高価なコバルト化合物を原料とするコバルト酸リチウムよりも、資源的に豊富で安価であるニッケル化合物を用いるニッケル酸リチウムの方が有利である。ところが、コバルト酸リチウムに比べて高い放電容量を示すニッケル酸リチウムの合成は一般に難しいとされていた。

【0004】この理由は、ニッケル酸リチウムにおいてリチウムイオン Li^+ とニッケルイオン Ni^{3+} とは理想的な状態ではそれぞれ規則配列して層を形成しているが、リチウムサイトにニッケルが入るタイプの置換が起こりやすいため、適当な合成条件を選ばないと、リチウムサイトにニッケルが存在する化合物となってしまう、このニッケルがリチウムイオンの拡散を阻害して充放電特性に悪影響を与えるためと考えられている。

【0005】ニッケル酸リチウムに関して近年盛んに研究がなされ、放電容量の大きなニッケル酸リチウムの報告がなされている。山田ら〔第34回電池討論会、講演番号2A06(1993)〕は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の混合物を酸素中700℃で焼成することで、Niの酸

化数が3.0に近いニッケル酸リチウムを合成している。さらに、該ニッケル酸リチウムを正極活物質として電池を構成し、電位範囲3.0～4.3Vで充放電することで最大200mAh/gの放電容量が得られたことを報告している。しかし、定容量充電での充放電サイクル評価を行なった結果では、充電容量130mAh/g以下、すなわち比較的浅いレベルまでの充放電の繰り返しでは100サイクル以上の寿命が得られるが、充電容量150mAh/g以上、すなわち比較的深いレベルまでの充放電の繰り返しでは過電圧が大きくなり、充電終止電圧が急激に高くなり、サイクル劣化が起こることを報告している。

【0006】一方、ニッケル酸リチウムのサイクル特性を良好に保つために、能間ら（特開平5-290890号公報）は、 Li_xNiO_2 において、充電終止時の x の値が0.35以上で、かつ放電終止時の x の値が0.9になるように正極と負極の容量比が設定された二次電池を提案している。このように、比較的浅いレベルでの充放電をすることで、500回以上の非常に長寿命が達成されることが示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、ニッケル酸リチウムのサイクル特性を良好に保つため、能間らの提案する Li_xNiO_2 を用いる二次電池において、 $x=0.35 \sim 0.9$ の間で比較的浅いレベルで充放電した場合、不可逆容量が大きく、結果として放電容量は小さいという問題があることを見出した。以上のように、ニッケル酸リチウムを正極活物質に含むリチウム二次電池では、充放電容量を大きくするために、充電を深いレベルまで行なって、充放電を繰り返すと、サイクル劣化が起こり長期間用いることができず、逆に充電を浅いレベルまでに留めればサイクル劣化は起こりにくいが、不可逆容量が大きく、したがって放電容量は小さいという問題を見出した。

【0008】なお、 n サイクル目の不可逆容量とは、初回（1サイクル目）の充電を行なう前の x の値から n サイクル目の放電終了時の x の値を差し引いたもの（ Δx ）に相当するものをいう。また、 n サイクル目の放電容量とは、 n サイクル目の放電終了時の x の値から n サイクル目の充電終了時の x の値を差し引いたもの（ Δx_d ）に相当するものをいう。これらの値にニッケル酸リチウムの理論容量274mAh/gを乗じることにより、単位重量当りの容量（mAh/g）に換算できる。

【0009】本発明の目的は、ニッケル酸リチウムを正極活物質に含むリチウム二次電池において、充放電を繰り返しても放電容量が大きく、かつサイクル劣化が小さい、すなわち放電容量の低下が小さいままで長期間用いることができるリチウム二次電池の充電方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような事情をみて、本発明者らは鋭意検討をおこなった結果、組成式 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 1.1$, $0.9 \leq y \leq 1.1$) で表されるニッケル酸リチウムを正極活物質として含んだリチウム二次電池の充電方法において、充電する程度を毎回一定とするのではなく、少なくとも1回特定の深いレベルまで充電し、その後はそれよりも浅いレベルでの充放電を行なうことにより、前記目的を達成できることを見だし本発明を完成させるに至った。

【0011】すなわち、本発明は以下に記す発明からなる。

(1) 組成式 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{O}_2$ (式中、 $0.05 \leq x \leq 1.1$, $0.9 \leq y \leq 1.1$) で表されるニッケル酸リチウムを正極活物質として含むリチウム二次電池の充電方法において、前記組成物中の x の値が0.2以下の値となるまで少なくとも1回充電し、その後は x の値が0.25以上の値まで繰り返し充電することを特徴とするリチウム二次電池の充電方法。

(2) 組成物中の x の値が0.2以下の値となるまでの充電を、充電の初回にだけ行なうことを特徴とする

(1) 記載のリチウム二次電池の充電方法。

【0012】以下、本発明のリチウム二次電池の充電方法について詳しく説明する。本発明のリチウム二次電池の充電方法としては、組成式 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{O}_2$ において、充電終止時の x の値を規制できるものであれば特に限定されるものではなく、定電圧充電、定電流充電、定容量充電などが用いることができる。前記組成式中の x の値は、充電により正極活物質から Li^+ が脱ドーブされ、非水電解質溶液中に Li^+ として放出されて減少し、また放電により非水電解質溶液から Li^+ が正極活物質中にドーブされて増加する。

【0013】本発明のリチウム二次電池の充電方法において、該組成式中の x の値が0.2以下の値となるところまでの充電は少なくとも1回行なう。該充電は、1回以上5回以下行なうことが好ましく、さらに好ましくは1回行なうことである。 x の値が0.2以下の値となるところまでの充電を多数回繰り返すとサイクル劣化が急激に生じるので好ましくない。本発明のリチウム二次電池の充電方法において、該組成式中の x の値が0.2以下の値となるところまでの充電は充放電の何サイクル目で行ってもよいが、充放電のサイクルの初期に行なうことが、初期から不可逆容量を低減でき大きな放電容量を得られることから好ましく、初回にだけ1回該充電を行なうことがさらに好ましい。

【0014】本発明において二次電池の不可逆容量が低減する理由については明らかではないが、該組成式中の x の値が0.2以下となる値まで初期に充電することによりニッケル酸リチウムが充放電に適した構造に変化することや、ニッケル酸リチウムの大きな体積変化により導電剤との電氣的接触が改善され導電性が良好になるこ

と等が考えられる。

【0015】次に、本発明におけるリチウム二次電池を詳しく説明する。本発明におけるリチウム二次電池の正極は、ニッケル酸リチウムを活物質として含むものである。初回の充電を行なう前、すなわち合成後の該ニッケル酸リチウムは、 LiNiO_2 の量論組成に近いことが好ましい。該ニッケル酸リチウムの製造方法としては、リチウム化合物とニッケル化合物を混合して焼成する方法が用いられる。用いるリチウム化合物、ニッケル化合物については特に制限はなく、それぞれの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、水酸化物などを使用することができる。該正極は、具体的には、得られたニッケル酸リチウムを含む正極活物質、導電材としての炭素質材料、バインダーとしての熱可塑性樹脂などを含有するものが挙げられる。炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類などが挙げられる。熱可塑性樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFということがある。）、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEということがある。）、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。該正極の形状は特に限定されず、ペレット状、シート状などいずれでも用いられるが、放電容量/電池体積比を向上させるためにシート状が好ましい。

【0016】本発明におけるリチウム二次電池の負極としては、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料が用いられる。リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体などの炭素質材料が挙げられる。炭素質材料の形状は薄片状、球状、繊維状または微粉末の凝集体などのいずれでもよく、必要に応じてバインダーとしての熱可塑性樹脂を添加することができる。熱可塑性樹脂としては、PVDF、PTFE、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。該負極の形状は特に限定されず、ペレット状、シート状などいずれでも用いられるが、放電容量/電池体積比を向上させるためにシート状が好ましい。

【0017】本発明におけるリチウム二次電池の電解質としては、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質溶液または固体電解質のいずれかから選ばれる公知のものが用いられる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 および低級脂肪族カルボン酸リチウム塩からなる群から選ばれた1種または2種以上の混合物が挙げられる。

【0018】有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類；1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、テトラ

ヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、γ-ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1，3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物が挙げられるが、通常はこれらのうちの2種以上を混合して用いる。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネート、または環状カーボネートとエーテル類の混合溶媒がさらに好ましい。

【0019】固体電解質としてはポリエチレンオキシド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖および／またはポリオキシアルキレン鎖を含む高分子化合物などの高分子電解質；または $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ などの硫化物電解質、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$ などの硫化物を含む無機化合物電解質が挙げられる。また、高分子に非水電解質溶液を保持させた、いわゆるゲルタイプのもので用いることもできる。

【0020】なお、本発明におけるリチウム二次電池の形状は特に限定されず、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などのいずれであってもよい。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

【正極の作製】硝酸リチウムと炭酸ニッケルを $\text{Li}:\text{N}:\text{i}=1:0.5:1$ のモル比で混合した後、酸素気流中で 720°C 、5時間焼成を行なってニッケル酸リチウムを得た。得られたニッケル酸リチウムは化学分析によりほぼ量論組成に近いことが確認された。活物質としての該ニッケル酸リチウム87wt%、導電剤の人造黒鉛10wt%、結合剤のPVDF3wt%を、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPということがある。）に分散させスラリー状とし、 $20\mu\text{m}$ 厚アルミ箔に塗布した。真空乾燥を行ないNMPを蒸発させた後、ロールプレスで加圧して正極シートを作製した。

【電池の作製】上記の正極シートを $2\times 1.5\text{cm}$ に切り出し、非水電解質溶液としてプロピレンカーボネートと1，2-ジメトキエタンの1：1混合液に過塩素酸リチウムを1モル／lとなるように溶解したものを、セパレーターとしてポリプロピレン多孔質膜を、また負極として金属リチウムをそれぞれ用いて平板型電池A～Cを作製した。

【0022】比較例1

電池Aを1.7mAで充放電を行なった。充電は4.16Vに達すると電位を保持する定電圧充電とし、充電時

間は8時間とした。放電は終止電圧2.5Vとして、10サイクル充放電を繰り返した。1、10サイクル目の電位曲線をそれぞれ図1、2に示す。いずれも充電終止時には x は約0.3であり、放電終止時には x は約0.74であり、放電容量 $\Delta x_d=0.44$ であった。このように放電容量の低下はほとんどなかったが、10サイクル目の不可逆容量は $\Delta x=0.26$ と大きく、放電容量は小さかった。

【0023】実施例1

電池Bを充電保持電圧を4.2Vにする以外は比較例1と同様の充放電条件で初回の1サイクルだけ充放電を行なった後、2～10サイクルまでは比較例1と同様の充放電条件で充放電を行なった。1、2、10サイクル目の電位曲線を図3、4、5に示す。1サイクル目の充電終止時には x は0.18であり、放電終止時には x は0.84であり、不可逆容量は $\Delta x=0.16$ であった。その後、2～10サイクルでは充電終止時には x は約0.3であり、比較例1と同じであるが、放電終止時には x は約0.84であり、不可逆容量は $\Delta x=0.16$ と比較例1より低減され、放電容量は $\Delta x_d=0.54$ となり、比較例1におけるそれより増大した。また放電容量の低下はほとんどなかった。

【0024】実施例2

電池Cを比較例1と同様の充放電条件で5サイクル充放電を行なった。その後6サイクル目に充電保持電圧を4.2Vにする以外は比較例1と同様の充放電条件で1サイクルだけ充放電を行なった。さらにその後、7～10サイクルでは比較例1と同様の充放電条件にもどし充放電を行なった。1、5、6、7、10サイクル目の電位曲線をそれぞれ図6、7、8、9、10に示す。1、5サイクル目ではいずれも充電終止時には x は約0.3であり、放電終止時には x は約0.76であり、放電容量の低下はほとんどなかった。しかし、不可逆容量は $\Delta x=0.24$ と大きいとため、放電容量は $\Delta x_d=0.46$ と小さく、比較例1と同様の結果であった。6サイクル目の充電終止時は $x=0.18$ 、放電終止時は $x=0.86$ であり、不可逆容量は $\Delta x=0.14$ と1～5サイクルより低減された。その後7～10サイクルでは充電終止時には x は約0.3であり1～5サイクルにおけるそれと同じであるが、放電終止時には x は約0.84であり、不可逆容量は約 $\Delta x=0.16$ と1～5サイクルより低減され放電容量は $\Delta x_d=0.54$ と増大した。また、放電容量の低下はほとんどなかった。

【0025】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池の充電方法によれば、充放電を繰り返しても放電容量が大きく、かつサイクル劣化が小さい、すなわち放電容量の低下が小さいままで長期間用いることができ、その工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】比較例1における充電方法での1サイクル目の電位曲線を示す図。

【図2】比較例1における充電方法での10サイクル目の電位曲線を示す図。

【図3】実施例1における充電方法での1サイクル目の電位曲線を示す図。

【図4】実施例1における充電方法での2サイクル目の電位曲線を示す図。

【図5】実施例1における充電方法での10サイクル目の電位曲線を示す図。

【図6】実施例2における充電方法での1サイクル目の電位曲線を示す図。

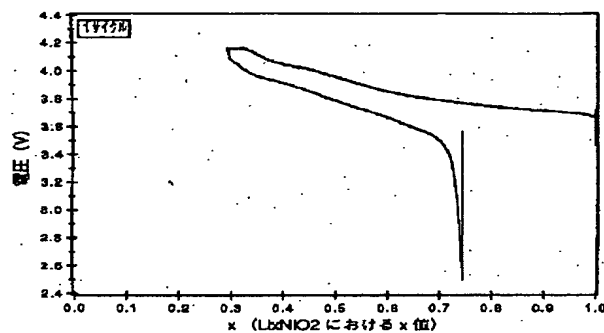
【図7】実施例2における充電方法での5サイクル目の電位曲線を示す図。

【図8】実施例2における充電方法での6サイクル目の電位曲線を示す図。

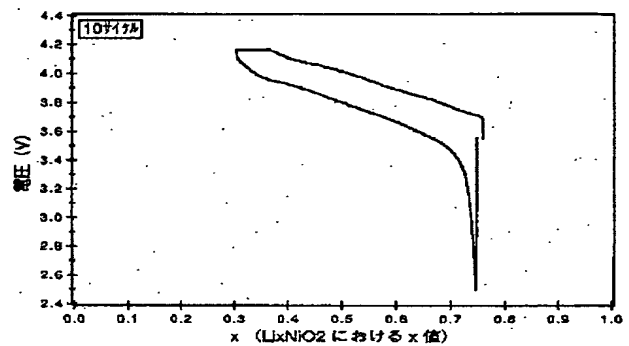
【図9】実施例2における充電方法での7サイクル目の電位曲線を示す図。

【図10】実施例2における充電方法での10サイクル目の電位曲線を示す図。

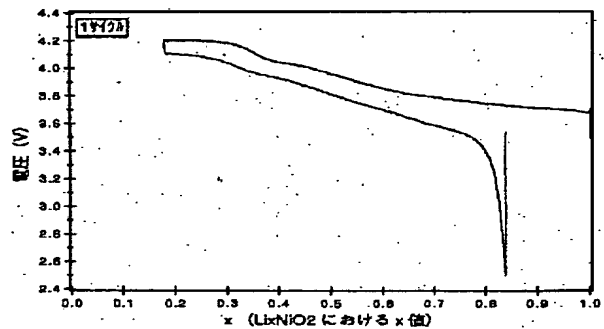
【図1】



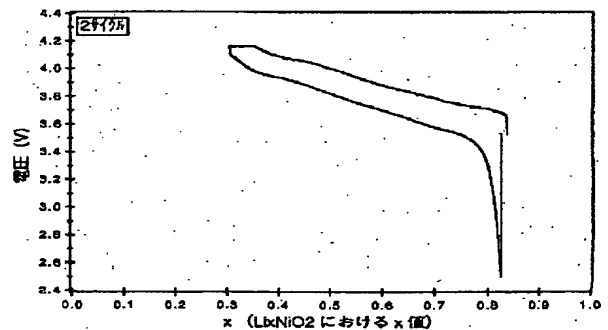
【図2】



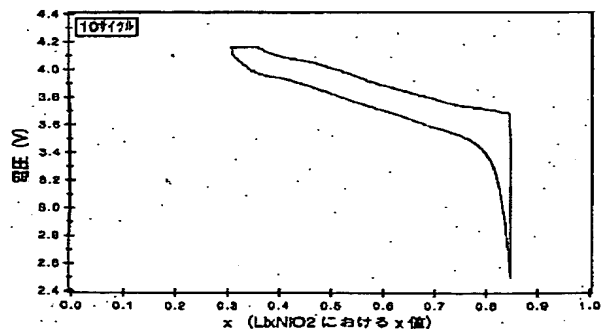
【図3】



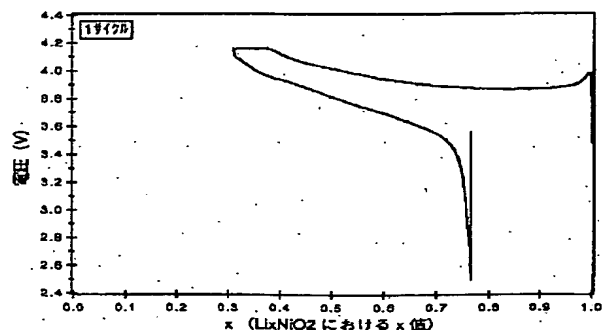
【図4】



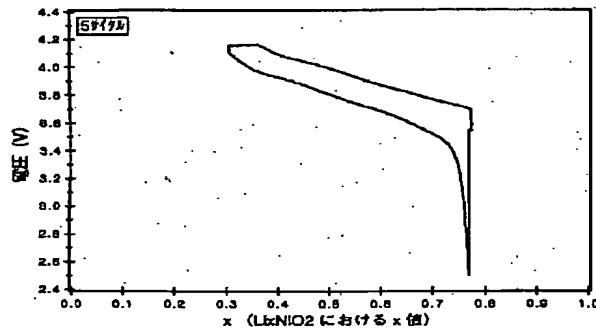
【図5】



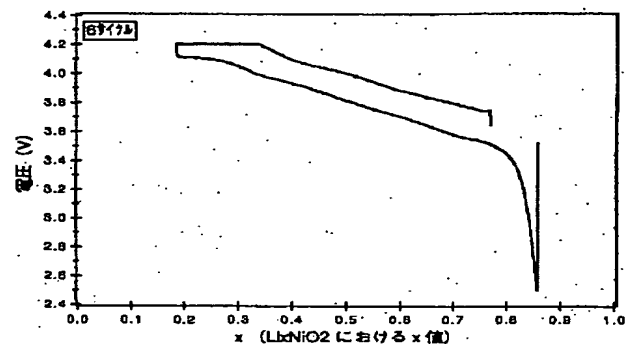
【図6】



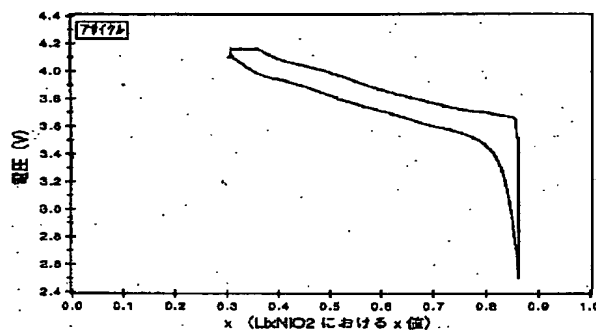
【図 7】



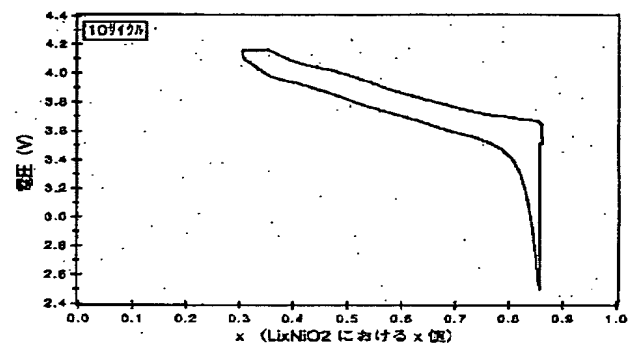
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 古川 靖人
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-320789

(43)Date of publication of application : 08.12.1995

(51)Int.Cl. H01M 10/44

// H01M 4/02

H01M 10/36

(21)Application number : 06-112984 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1994 (72)Inventor : NISHIDA HIRONORI

NAKANE KENJI

AKAMATSU CHIKAYUKI

FURUKAWA YASUTO

(54) CHARGING METHOD OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a charging method of lithium secondary battery in which a lithium secondary battery containing lithium nickel acid as a positive electrode active material can keep a large discharge capacity even when charge and discharge are repeated many times, and can be used for a long period as the reduction in discharge capacity is minimized.

CONSTITUTION: This lithium secondary battery contains a lithium nickel acid represented by a composition formula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 1.1$, $0.9 \leq y \leq 1.1$) as a positive electrode active material. The battery is charged at least once until the value of (x) in the composite becomes lower than 0.2, and the charge is repeated until the value of (x) becomes 0.25 or more. The charge for making the value of (x) in the composition lower than 0.2 is performed only in the first time of charge.